

(4) 伸びは 1200°C ではごくわずかに歪速度の増加にもなつて大きくなる傾向にあるが、800°C、1000°C ではほとんど変わらない。

### (31) 熔鉄中の窒素の活量

#### Activity of Nitrogen in Molten Iron

Y. Kasamatu, et alius.

東北大学工学部金属工学科

工博 的場幸雄・工〇笠松 裕

#### I. 研究の目的

熔鉄中のガス成分の化学熱力学的研究は、酸素についてのものは多いが、水素あるいは窒素に関しては、それらの熔鉄中への熔解は、Sieverts の法則にしたがうとの見解に基いた熔解度の測定に止つている。しかし、鋼のオーステナイト結晶粒度を支配する主要な因子は、その窒素含有量であるとの見方が一般となり、他方転炉製鋼法の最近の展開とも関連して、熔鋼中における窒素の挙動は重要な研究課題であると考えられる。

本研究はこの見地から、0~2.3 気圧に至る種々な窒素ガス分圧下において純鉄を熔解して窒素の熔解度を測定し、これに基いてその化学熱力学的考察を試みたものである。

#### II. 実験の方法

##### (A) 常圧熔解 (窒素ガス分圧が 1 気圧以下の場合)

この場合には、全圧 1 気圧の窒素・アルゴン混合ガスの混合割合を変えることによつて種々の窒素分圧を与えその中で純鉄を熔解した。窒素およびアルゴンは、いずれもアルカリピロガロール溶液、500°C に加熱した銅層管を通して酸素を除去し、さらに五酸化リン管を通して乾燥し流量計およびブリーダを用いて流量を調節した。

窒素・アルゴン混合ガス中の窒素の分圧を決定するために、赤熱した金属チタニウムが窒素ガスを定量的に吸収することを利用して、混合ガス中の窒素分圧を求めた。熔解試料は電解鉄を約 40 g 用い、それを純マグネシア坩堝中で高周波炉により加熱熔解した。温度の測定には光高温計を使用した。

熔解操作としては、窒素・アルゴン混合ガスを送る前に、先ず水素・アルゴン混合ガス (H<sub>2</sub>:Ar=1:1, 200cc/mn) 中で試料を熔解してその中の酸素を除去し、その後所定の窒素分圧を有する窒素・アルゴン混合ガスに切換えて、所定の温度に保持して平衡状態に導いた。平衡到達に要する時間は、ガス流量 100cc/mn で、ガス切換え後約 90 分で充分なことが解つたので、本実験におい

ては、ガス流量 150cc/mn、熔解時間 120 分として平衡の確保を期した。平衡到達後の試料は φ4mm の石英管で吸上げて凝固させた。この際試料は 2 秒以内に凝固し、気泡は全く認められず充分に急冷の効果を挙げえたものと信ぜられる。

##### (B) 高压熔解 (窒素ガス分圧が 1 気圧以上の場合)

この場合には窒素ガスのみを用いて反応管内を高压にした。圧力の調節には水銀ブリーダを使用した。窒素ガスの清浄方法、熔解試料および坩堝等は常圧熔解の場合と同様である。熔解操作としては常圧熔解の場合と同様に、先ず試料を水素還元し、流速 200cc/mn の所定圧力を有する窒素ガスに切換えて後 120 分所定の温度に保持して平衡に達せしめた。試料の採取は、実験圧力のもとで出来るような装置を考察して行なつた。

##### (C) 試料の窒素分析

試料中の窒素の分析はマイクロケルダール法により比色定量した。比色は光電比色計により、フィルターは 420 m.μ を使用した。分析精度は窒素含有量として ±0.0002 % であつた。

### III. 実験結果

Fig. 1 は 1566, 1624, 1682, および 1740°C の各温度における平衡試料の窒素含有量とガス相の窒素分圧の平方根との関係を示したものである。図には比較のため T. Kootz および J. Chipman & D.W. Murphy の

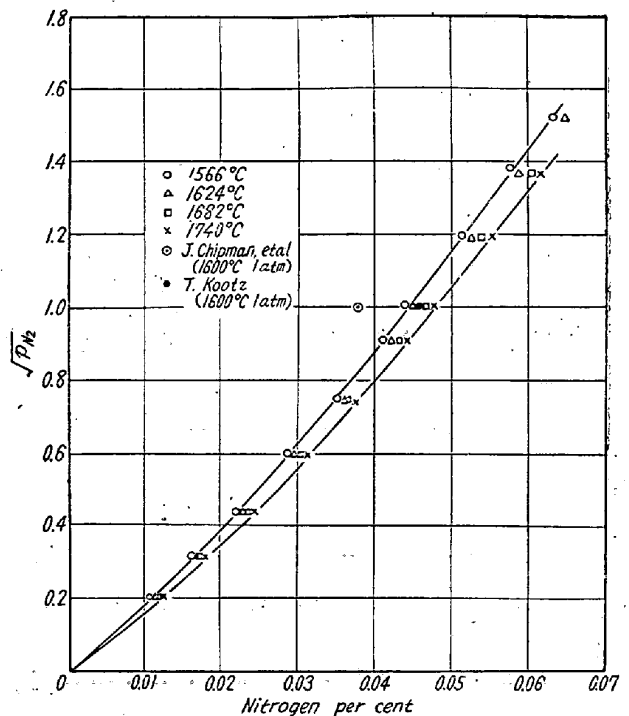


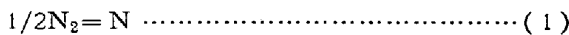
Fig. 1. Relationship between concentrations of nitrogen in molten iron and square-root partial pressure of nitrogen at gas phases.

窒素ガス 1 気圧, 1600°C における値を附記してある。この結果によると, ガス相の窒素ガスの分圧の平方根と熔鉄中の窒素含有量との関係は, 従来信ぜられていたごとく, 直線関係ではなく, 熔鉄中の窒素含有量が増すとその活量係数が増加する方向に偏移する曲線であることが見出され, この関係は Fe-C-O 系における  $p^2_{CO}/p_{CO_2}$  と  $\%C$  との関係と同傾向である。

IV. 熱力学的考察

(A) 熔鉄中に窒素が熔解する反応の平衡恒数

熔鉄中に窒素が熔解する場合の反応式および平衡恒数は次のごとく表わされる。



$$K'_N = \%N / \sqrt{p_{N_2}} \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 2 は  $\log K'_N$  と  $\%N$  との関係を示したもので, 窒素含有量の増加と共に  $\log K'_N$  は

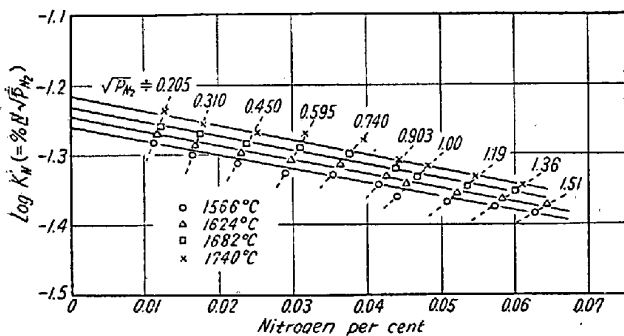


Fig. 2. Equilibrium ratio related to nitrogen contents of iron.

大体直線的に減少することが解る。すなわちこの場合は当然熔鉄中の窒素の活量係数を考慮すべきことが明かで今その活量の基準を無限稀薄熔液に採るものとすれば  $\%N \rightarrow 0$  における  $K'_N$  の値が, この平衡における真の平衡恒数  $K_N$  である。したがって  $\log K'_N$  と  $\%N$  との関係を示した各温度毎に直線と看做して  $\%N \rightarrow 0$  における  $\log K'_N$  すなわち  $\log K_N$  の値を外挿法によつて求めると, 1566, 1624, 1682 および 1740°C の各温度に対し, それぞれ  $-1.262, -1.252, -1.241, -1.225$  がえられる。かくして求めた  $\log K_N$  と温度 ( $1/T$ ) との関係を示した直線と考えると次式がえられる。

$$\log K_N = -815/T - 0.819 \dots\dots\dots (3)$$

したがってこの際の遊離エネルギーの変化は次のごとくなる。

$$\Delta F^\circ = 3729 + 3.75T \dots\dots\dots (4)$$

(B) 熔鉄中の窒素の活量係数

熔鉄中における窒素の活量係数を考慮すると (1) 式の平衡恒数は (5) 式のようになる。

$$K_N = \%N \cdot f_N / \sqrt{p_{N_2}} \dots\dots\dots (5)$$

ここで  $f_N$  は熔鉄中の窒素の活量係数である。(5) 式に (2) 式を代入すると

$$K_N = K'_N \cdot f_N \dots\dots\dots (6)$$

両辺の対数を取ると

$$\log f_N = \log K_N - \log K'_N \dots\dots\dots (7)$$

$\log K_N$  は既に求められてをり,  $\log K'_N$  は本実験の実測値から算出し得るので活量係数は直ちに求めることができる。

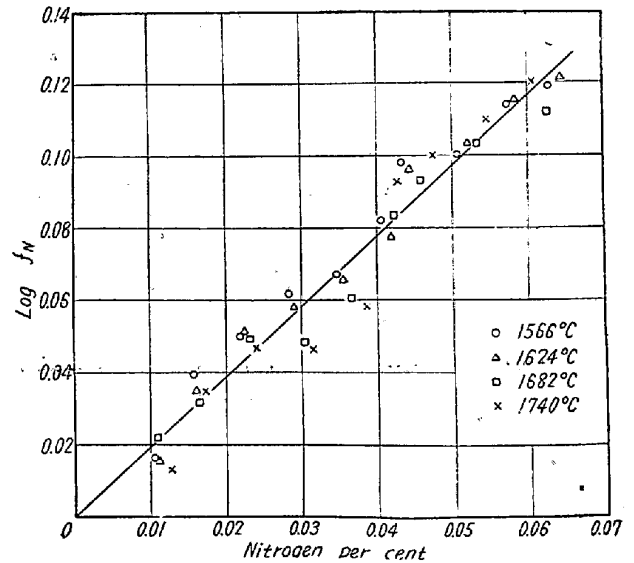


Fig. 3. Log  $f_N$  related to nitrogen contents of iron.

Fig. 3 はかくして求めた  $\log f_N$  と  $\%N$  との関係を示したものである。この図から窒素含有量 0~0.070% の範囲において, 温度には無関係に  $\log f_N$  と  $\%N$  との間に次式が成立するということができる。

$$\log f_N = 1.97 \%N \dots\dots\dots (8)$$

(32) 熔鉄中の硫黄と H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 混合ガスとの平衡

The Equilibrium between Sulphur in Liquid Iron and H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> Gas Mixture

Z. Morita, et alius.

大阪大学工学部冶金学科

工博 足立 彰・工修〇森田善一郎

I. 緒 言

熔鉄中の硫黄の活量, およびそれにおよぼす諸元素の影響については, すでに諸外国の多くの研究者によつて求められている。しかしながら, わが国における研究はきわめて少く, また現在においてもまだ影響不明の点もある。著者らはそれらの点を明らかにするため, 先ず